

高濃度KCl:Pb²⁺ 錠剤のA帯付近のスペクトル形

浅田 弘志* 中峠 哲朗*

The Spectral Shape around A-band
in Highly Doped KCl:Pb²⁺ Tablet

Hiroshi ASADA, Tetsuro NAKATAO

(Received Aug. 10, 1983)

The A-band spectra at high impurity concentration are studied by using the KCl:Pb²⁺ tablet, and the following results are obtained: (1) New absorption is arised closely in low-energy side of A-band, and the spectral shape around A-band is extremely changed. This spectrum shape is decomposed into three bands of Gaussian type by using the least square method, and the result doesn't fit with the character of the excitation and emission spectra. This inconsistency may depend on that the new bands lie closely to A-band, so that some improved technique to decompose such bands will be expected. (2) The contour map of the emission intensity in the plane of excited and emitted wavelength is illustrated. The maps for different impurity concentration indicate clearly that A'- and C'-bands increase at higher concentration, and new absorption bands have no emission bands.

1 序 論

二価不純物を含むアルカリ・ハライド結晶の分光スペクトルは古くから研究されているが、最近是不純物量が多い場合が着目され、スペクトルが不純物濃度や熱処理などにより顕著な変化を示す事が知られている¹⁾。また、この変化の原因の一つとして不純物イオンと正イオン空孔からなる dipole の集合体欠陥の挙動などが検討されている¹⁾。しかしながら、不純物を特に多量に含む単結

* 応用物理学科

晶については、それを再現性良く作る事が困難であるために、研究がむづかしい。

今回は、単結晶を用いて実験し難いような高濃度不純物領域でのスペクトルを測定し、検討した例を報告する。すなわち、高濃度領域でも不純物量の制御がしやすい錠剤を用いて、 Pb^{2+} を多く含む KCl 錠剤の A 帯の吸収・蛍光・励起スペクトルを調べた。それらの形状について、濃度依存性を概略的に検討した結果、高濃度による効果を解析するために、二、三の問題点がある事を報告する。

2 実 験

不純物を多量に含む単結晶は、その作製、特に不純物濃度や分布状況を再現性よく作ることが困難である。我々は $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ の場合について、高濃度不純物結晶のスペクトルを研究するために錠剤を用いて実験を行ってきた。

これまで試みた錠剤作成法とその問題点の概要は次のようである。① KCl 粉末と PbCl_2 粉末を直接混合して、そのまま錠剤にする方法²⁾ では不純物 Pb の KCl 結晶中への混入量が少なく、また Pb の分布が不均一となる点で改良を要する。② KCl 及び PbCl_2 両飽和水溶液から適当な処理によって $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ 粉末を析出させ、それを錠剤にする方法では、水が結晶中に残って各種の複雑な影響を及ぼすことが考えられる。

これらの欠点を改良する第三の試みとして、今回は新しく急冷結晶を用いる次の方法を実施した。すなわち、先ず KCl 粉末と PbCl_2 粉末を所定の濃度 ($2.7 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-1} \text{ mol } \%$) で混合し、るつぼ内で加熱・融解した後、るつぼを炉から取り出し、すみやかに室温まで冷却する。この操作で得られたざらめ状の多結晶を乳鉢で粉碎した後、300 メッシュのふるいを通して得た粉末を錠剤成型器で錠剤とする。作製した錠剤は、すみやかに液体窒素温度において分光スペクトルを測定した。

スペクトルの測定は、 D_2 - lamp を光源とし、日本分光製 CT-25 N 型分光器で単色光にして試料に照射し、透過光あるいは散乱光を同型の分光器で分光し、光電子増倍管で検出している。ここで蛍光・励起スペクトルにおいて、分光器の分光特性に対する補正は行っていない。

3 吸収スペクトルの概要

Pb^{2+} 濃度による A 帯 (272 nm) 付近の吸収スペクトルの変化を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は Pb^{2+} 濃度による吸収スペクトルの変化を示し、比較のために同図 (b) にるつぼ内で $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol } \%$ の Pb^{2+} を含む KCl 融液を除冷固化して作った単結晶の例を示してある。また Fig. 1(c) は各吸収スペクトルの最大値をプロットして吸収強度の濃度依存性を調べたものである。これより、次のことが知られる。

(1) 吸収スペクトルの形は濃度が $10^{-2} \text{ mol } \%$ 以上になると大きく変化し、これは主として A 吸収帯の長波長側に新たな吸収帯 (直観的に考えて A^* 吸収帯と呼ぶことにする) が現われるためである。比較に用いた Fig. 1(b) の単結晶試料では実際に含まれている Pb^{2+} の量は不明であるが、試料取出し部位から考えると、仕込み濃度 $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol } \%$ より多い Pb^{2+} を含んでいると思われる。この点を考慮してもなお濃度 $2.7 \sim 8.1 \times 10^{-2} \text{ mol } \%$ の錠剤試料の場合は、単結晶と比べた時、スペクトルの形状は類似してはいるが、吸収強度が 2 ～ 3 倍大きく、また長波長側の拡がりも極めて大きい。

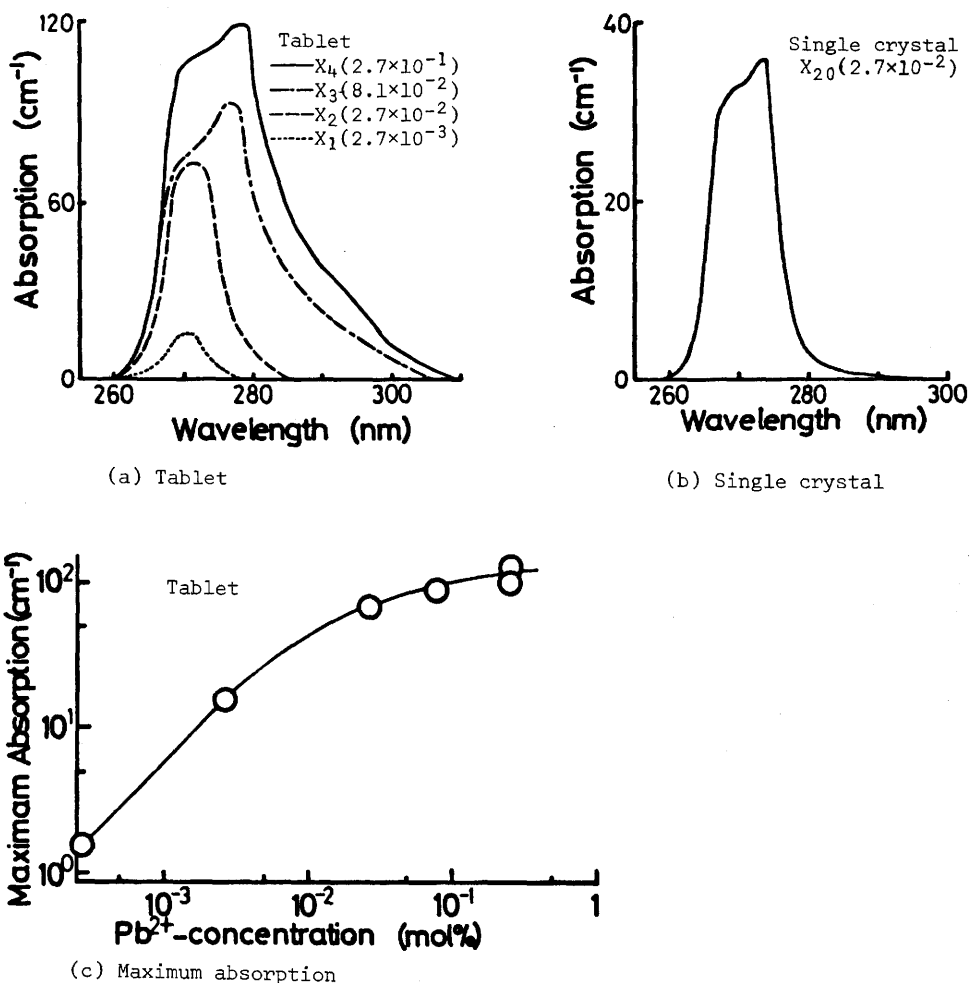


Fig. 1 Absorption spectrum, where numerals (ex. 2.7×10^{-1}) mean the impurity concentration ($2.7 \times 10^{-1} \text{mol\%}$).

(2) A*吸収帯はPb濃度を増加させたとき、ピークの大きさがA吸収帯より大きくなるとともに、形状は長波長側に長くかつかなりなめらかに裾を引いたものとなる。この裾部分の吸収帯は、半値幅の広いバンドのようにもみえるが、むしろ単一吸収帯ではなく複数の吸収帯で構成されていると考えた方がよいようである。

これら吸収スペクトルの変化を一層くわしく検討するために、スペクトルの波形分離処理や蛍光・励起スペクトルの測定などを試みたが、結果はかなり複雑であり、それを解析して不純物の影響を定量的に論ずるためには、検討すべきいくつかの課題のあることが明らかになった。それらについて、次節以下に述べる。

4 吸収スペクトルの波形分離処理

高濃度不純物を含むときのスペクトルは、いくつかの吸収帯の合成であると思われるので、吸収スペクトルを各波形成分に分離することを試みた。一般に波形分離を行う時、各波形成分をガウス型、ローレンツ型あるいはこれらを変型した関数で表わして、分離する。例えば、低濃度領域における $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ の A 吸収帯の波形について、Kaifu³⁾ はガウス型で近似して、種々の定数を求めている。

今回は上記報告を参照し、計算を簡単にするために、観測スペクトルは 3 つのガウス型曲線の合成によって得られるとして、最小自乗法を用いて、3 つの吸収帯に分離した。いま不純物濃度の異なる 2 つの試料 X_2 と X_4 の吸収スペクトルの分離例を Fig. 2 に示す。分離計算の結果における残差の一例を Fig. 2(a) に示すが、残差が小さいことから、処理は十分良好であると思われる。分離して得られた 3 成分をピーク波長の短い方から順に P, Q, R と呼ぶと、R のバンド幅は他の 2 つの吸収帯より極めて大きい。また各成分のピーク波長は、試料 X_2 では、269 nm, 273 nm, 277 nm, 試料 X_4 では、269 nm, 277 nm, 282 nm である。すなわち、濃度が増加する時、吸収帯 P はその位置が変らないが、他の 2 つの吸収帯 Q, R は長波長側に移動する。特に Q の位置は低濃度で A 帯 (272 nm) に近い位置にあるものが、濃度増大により 4 nm 程、長波長側に移る。このような高濃度領域におけるスペクトルの変化を、A 帯が分離したため、あるいは A 帯のそばに新たに吸収帯が生じたためと考える事が出来るが、これらの点については、後で検討する。

5 発光帯の濃度依存性

蛍光スペクトルと励起スペクトルの相互関係を調べるために横軸に蛍光波長を、縦軸に励起派長を取って蛍光の強度分布を地図のように表わした (Fig. 3)。図では 4 種類の濃度試料について記してあるが、以下の諸点を注意する。

(1) 蛍光強度分布は、A 吸収帯で励起して得た蛍光スペクトルや蛍光の観測波長を 10 nm ごとに変化させて得た励起スペクトルから求めた。(2) 異なる試料についての蛍光波長は絶対値で比較することが出来ないで、ここでは各不純物濃度試料における相対強度分布を比較する。すなわち、それぞれの試料で蛍光が最大となる点を基準として、10 段階で相対強度を表わし、一部、補助的に中間

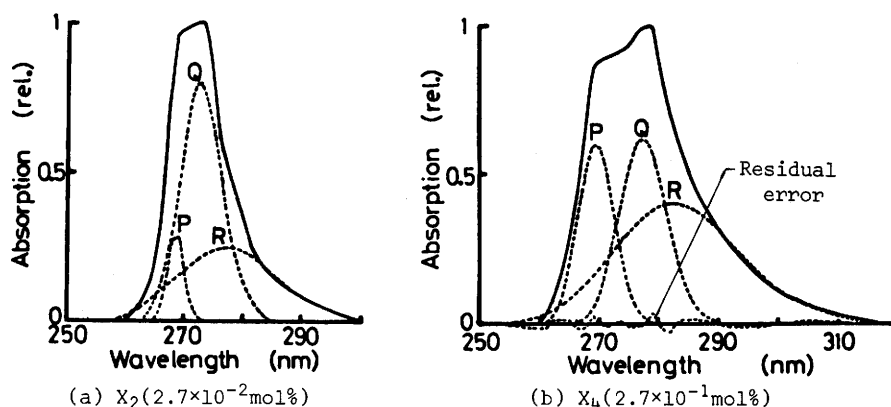


Fig. 2 Decomposed spectrum

段階を破線で示した。また「断面」の様子がより明確になるように、 $E-E'$ 及び $F-F'$ 線上での蛍光と励起スペクトルを併せて示した。

この結果より、次の事がみられる。①図中、「A」で示した点はA発光帯であるが、この発光帯の位置は濃度が増大しても、その変化はわずかである。②「A'」と記したA'発光帯や「C'」で記したC'発光帯が不純物濃度とともに増大している様子が、図から明確にわかる。③これらの発光帯とA吸収付近の吸収帯との関連がわかるように吸収スペクトルも併せて記した。なお、高不純物濃度領域で新しく出現する吸収帯A*の各点で励起した結果は、発光が見られないことから、これらの吸収帯は発光機構を持っていないこととなる。④A帯とA'帯とが2つの独立した山を形成している事が図から直ちに知られる。したがって両者を分離する事が望まれるけれども、A'帯の強度が小さい上にA帯の裾の部分の状態を正確に規定しない限り分離が困難であり、その方法を今後検討する必要がある。⑤今回は、蛍光スペクトルの波長分離は実施しないけれども、この蛍光スペクトル中、特に大きな340 nmの発光帯だけでも数成分からなっているようにみえるので、スペクトルの感度補正を行い、総合的にスペクトルの検討を行う必要がある。

なお、この地図表示から各発光帯の構造を個別に取り出すように、今後検討することが望まれる。

6 分離計算結果の検討

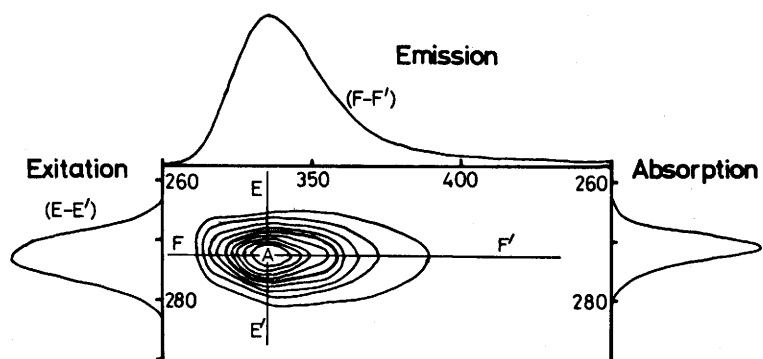
いま Fig.3 に示した蛍光スペクトルの測定から、A帯はほとんど変化しない事がわかったので、これを4に述べた吸収スペクトルの分離計算結果と併せて考えてみよう。①分離結果において、濃度によってピーク波長がほとんど変化しないものをA帯に対応させることとすれば、A帯は Fig.2 中のバンドPに対応しているように思われる。しかし吸収強度の濃度依存性をみると、Fig.1(a) 中 $X_1 \rightarrow X_2$ と大きくなったものが、Fig.2(a) では小さくなり、(b) で再び増大する。したがってこの対応は不適当であろう。②ピーク波長値からみると、低濃度時にはバンドQをA帯に対応させてよいと思われる。しかしこの場合、濃度とともにピーク位置がだんだん移動する点から、Fig.3の結果と合致しない。

結論として、分離計算結果は吸収・蛍光・励起の各スペクトルを全体的に説明することが出来ない。この点は観測されたスペクトルの複雑さと分離計算技術との両観点から、再度検討すべき大きな課題である。

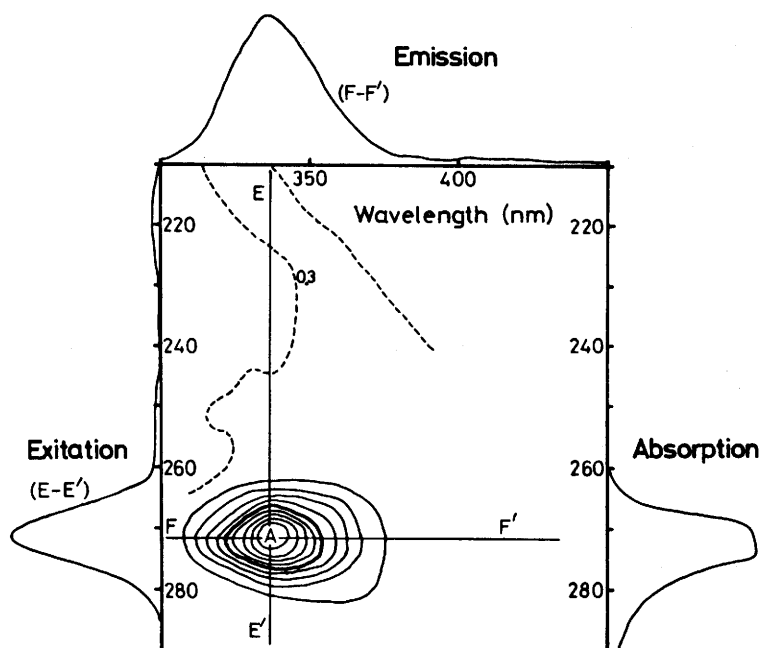
いま、今後の検討について二、三付記すれば、次のようである。

(1)観測スペクトルの特徴として、A帯(272 nm)のすぐ近傍に新しく強い吸収帯(A*帯)を生じたことに注意しよう。このために、全スペクトルを3つに分離する過程では、A帯とA*帯とが分離されず、むしろ両者が合体して1つの(A+A*)帯として現れたことが想定される。例えば、Fig.1(a)において、試料 X_4 では272 nmのすぐ長波長側280 nmの所に大きく新しいピークが生成され、その差8 nmにすぎないことからすれば、この事情は十分可能性がある。

(2)分離計算からすれば、分離する波形成分を4つ、5つと増してみる方法がある。試みに、今回試料 X_4 について、波形成分を4つとして分離した時、272 nm付近に波形成分が現れたが、試料片によっては、この成分が現れないという結果が得られた。この理由として、分離する成分数を多く取った場合、測定時に現れるスペクトルの余り大きくない歪によって、分離結果が大きく影響されるためであり、成分数の増大が有意義であることの確認法を検討する必要がある。



(a) $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$



(b) $2.7 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$

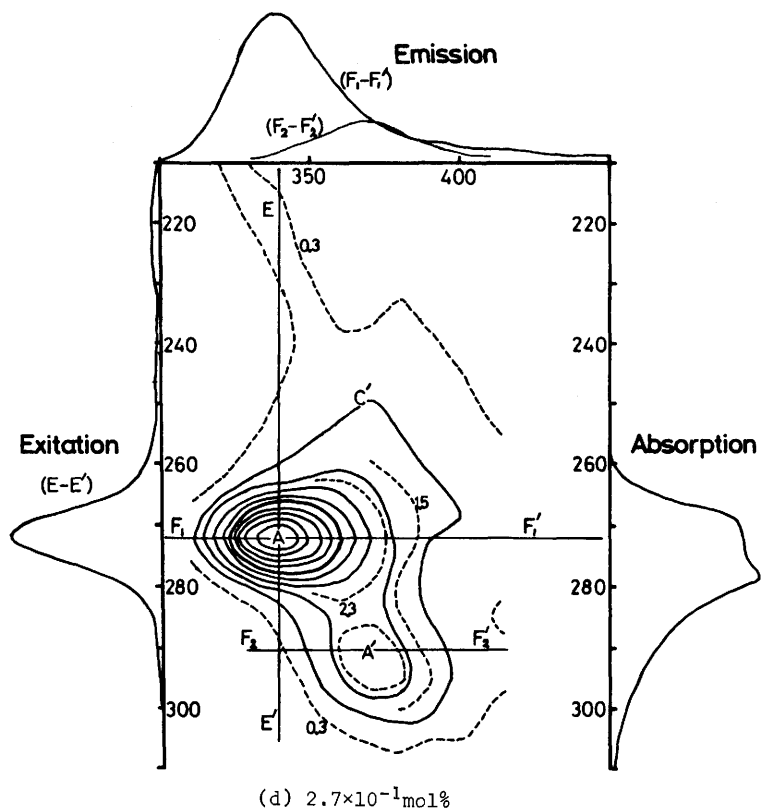
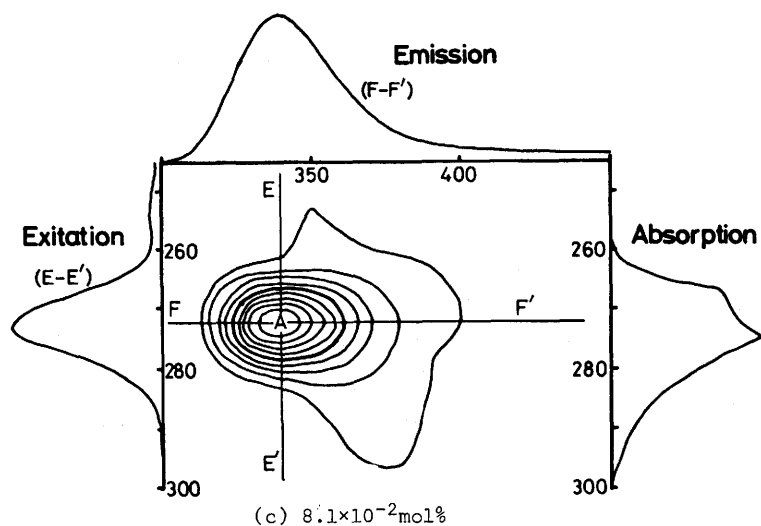


Fig. 3 Contour maps of emission intensity

(3)上記(1), (2)の両者を併せ考えて, 他の新しい分離計算法も想定される。例えば, 現在行っている最小自乗法では誤差が小さくなるように, 3つの成分波形について, その全パラメータを変化させているのであるが, 例えば, 今回の場合, Fig.3の結果を利用して一成分のみについては, その波長を272 nmに固定する方法を用いることも検討してよいであろう。

7 ま と め

Pb^{2+} を高濃度を含むKCl結晶のスペクトルを測定するために, 新しい方法で錠剤を作り, そのA帯のスペクトルを調べた。その結果について次のことを報告した。すなわち, ①不純物濃度が増加すると, A吸収帯の長波長側, 数nmの位置に新たな吸収帯A*が現れ, 濃度とともに, そのピーク位置は長波長側に移動する。②また, 高濃度領域の吸収スペクトルを3つの成分波形に分離してみたが, 励起スペクトルとの対応が十分に得られなかった。この理由として, スペクトル自体に接近した2つの成分が存在するという特性と, 数値解析法の不十分さとの両者が考えられる。③蛍光・励起スペクトルから, 発光の強度分布を地図のように表わした。これによると, 濃度増加に従い, A', C'発光帯が逐次増大する様子を明確に示す事が出来て, また高濃度領域において新しく現れる吸収帯が, 発光機構を持たない事がわかった。

引 用 文 献

- 1) See, for example, E.Mugenski and J.Z.Damm: Phys. Stat. Sol., (b)101(1980)783. L.Marculescu: Phys. Stat. Sol., (b)77(1976) 353. L.Marculescu, M.Popescu, I.Baltog and C.Ghita: Phys. Stat. Sol., (b)77(1976)701
- 2) T.Nakatao and H.Asada: Japan. J. appl. Phys., 17(1978)1355
- 3) Y.Kaifu: J. Phys. Soc. Japan., 16(1961)1605